

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01121745  
PUBLICATION DATE : 15-05-89

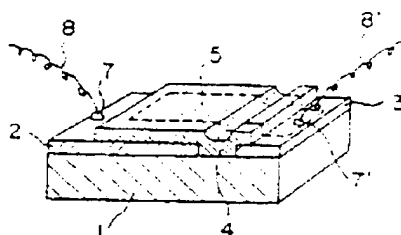
APPLICATION DATE : 05-11-87  
APPLICATION NUMBER : 62278224

APPLICANT : NOK CORP;

INVENTOR : TAKATSU ICHIRO;

INT.CL. : G01N 27/22

TITLE : THIN FILM MOISTURE SENSITIVE  
ELEMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To detect the dielectric constant of a specific plasma-polymerized film which changes sharply at the time of high humidity as a change in electrostatic capacity by forming the above-mentioned film between a lower electrode and upper electrode having moisture permeability.

CONSTITUTION: The lower electrode 2 and taking-out electrode 3 for the upper electrode which are isolated from each other, the plasma-polymerized film 4 consisting of an org. amine compd. (A), and the upper electrode 5 having the moisture permeability are successively laminated on the insulating substrate 1 consisting of glass, etc. An alkyl-substd. amino compd. (e.g.: N,N,N',N'- tetramethyl ethylene diamine) or nitrogenous org. silicon compd. is preferably used for the compd. A. A porous noble metal film deposited by vacuum evaporation to about  $\leq 250^\circ$  is preferably used for the electrode 5. A thin insulating film (e.g.: inorg. nitride film) is preferably provided between the electrode 2 and the film 4.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-121745

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月15日

G 01 N 27/22

B-6843-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 薄膜感湿素子

⑯ 特 願 昭62-278224

⑰ 出 願 昭62(1987)11月5日

⑱ 発 明 者 高 津 一 郎 神奈川県横浜市戸塚区汲沢1-23-5

⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

## 明 細 書

## 1 発明の名称

薄膜感湿素子

## 2 特許請求の範囲

1. 絶縁性基板上に形成させた下部電極の表面に有機アミン化合物プラズマ重合膜を形成し、該プラズマ重合膜上面に透湿性を有する上部電極を設置してなる薄膜感湿素子。

2. 有機アミン化合物がアルキル置換アミノ化合物である特許請求の範囲第1項記載の薄膜感湿素子。

3. 有機アミン化合物が含窒素有機けい素化合物である特許請求の範囲第1項記載の薄膜感湿素子。

4. 透湿性を有する上部電極が、厚さ約250Å以下の貴金属真空蒸着膜によって形成されている特許請求の範囲第1項記載の薄膜感湿素子。

5. 絶縁性基板上に形成させた下部電極の表面に、絶 性薄膜および有機アミン化合物プラズマ重合膜を順次形成させ、該プラズマ重合膜上面に

透湿性を有する上部電極を設置してなる薄膜感湿素子。

6. 絶縁性薄膜がプラズマCVD法またはスパッタリング法により形成された無機窒化物膜または無機酸化物膜である特許請求の範囲第5項記載の薄膜感湿素子。

7. 絶縁性薄膜がプラズマ重合法により形成された有機プラズマ重合膜である特許請求の範囲第5項記載の薄膜感湿素子。

8. 有機プラズマ重合膜が窒素非含有有機けい素化合物または炭化水素のプラズマ重合膜である特許請求の範囲第7項記載の薄膜感湿素子。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、薄膜感湿素子に関する。更に詳しくは、結露センサとして有効に使用される薄膜感湿素子に関する。

〔従来の技術〕

近年、精密機器、VTRのシリンダ、自動車の窓ガラス、建材などの結露現象によるトラブルがク

ローズアップされてきており、そのため結露検出素子に対する期待が高まってきている。

このような用途に用いられようとしている結露センサは、高湿時における電気抵抗値の急激な変化をとらえて結露状態を検出するシステムが一般にとられている。その構成は、主として吸湿性樹脂と導電性粉末とからなる分散系抵抗皮膜を感湿要素としており、即ち分散系抵抗皮膜が水分の脱吸着により導電性粒子間の間隔を変化させ、それに基因して高湿度時にその電気抵抗値が急激に変化するという原理に基いている。

このため、上記従来技術においては、抵抗変化を検出することは一般に容易であるものの、分散系抵抗を利用するため、樹脂および分散系の安定性にかかわる長期信頼性や特性のバラツキに問題がみられる。

更に、結露センサとして用いる場合には、用途によっては高速応答性も要求されるが、これには感湿膜の膜厚を更に薄くする必要がある。しかしながら、分散系抵抗膜の場合、初期抵抗がある程

度小さくしておかなければならず、そのため薄膜化には限界がみられる。

〔 発明が解決しようとする問題点 〕

本出願人は先に、絶縁性基板上に形成させたくし形電極の表面を有機アミン化合物とハロゲン化炭化水素またはハロゲン化シランとの混合物プラズマ重合膜で覆うことにより、耐環境性にすぐれしかも応答性の点でも良好な薄膜感湿素子が得られることを見出している(特願昭61-104678号)。

本発明者は、前述の結露センサにみられる課題の解決方法として上記薄膜感湿素子を利用することを検討した結果、プラズマ重合膜を有機アミン化合物単体から形成させると、プラズマ重合膜の静電容量値が高湿度領域において急激に変化することを見出し、この静電容量値を透湿性上部電極と下部電極との間に誘電体としてのプラズマ重合膜を設置したコンデンサを形成させた構成として取り出すことにより、上記課題の効果的な解決に成功し、本発明を完成するに至った。

〔 問題点を解決するための手段 〕

従って、本発明は結露センサとして有効に使用される薄膜感湿素子に係り、この薄膜感湿素子は、絶縁性基板上に形成させた下部電極の表面に、好ましくは絶縁性薄膜を形成させた後、有機アミン化合物プラズマ重合膜を形成させ、該プラズマ重合膜上面に透湿性を有する上部電極を設置してなる。

図面の第1図は、本発明に係る薄膜感湿素子の基本的な態様を示すその斜視図であり、第2図は絶縁性薄膜を設けた態様の斜視図である。

これらの態様にあつては、絶縁性基板1の上面には部分的にかつ互いに隔離された位置関係で下部電極2および上部電極用取出電極3がそれぞれ形成されており、これらの電極2,3の上面には両者に跨る状態でプラズマ重合膜4が形成され、このプラズマ重合膜4の上面には上部電極用取出電極3に延びている透湿性の上部電極5が形成されている。そして、第2図に示された態様にあつては、プラズマ重合膜4の下面側に絶縁性薄膜6が形成されている。更に、プラズマ重合膜4によ

って覆われていない下部電極上面および上部電極用取出電極3上の上部電極上面には、それぞれ半田付けあるいは銀ペースト付け7,7'によってリード線8,8'が取り付けられている。

絶縁性基板としては、一般にガラス、石英、アルミナ、セラミックスなどが用いられるが、感湿素子への温度追従性が更に良好なことが望まれる場合などには、やはり本出願人によって提案されているシリコン基板表面を酸化して形成させた絶縁膜(特開昭61-281,958号公報)なども用いることができる。

これらの絶縁性基板上に下部電極および上部電極用取出電極を形成させるに際しては、まずこれら2つの電極間間隔に等しい幅の樹脂性粘着テープ、好ましくは耐熱性粘着テープを、絶縁性基板上の両電極の分離部に相当する位置に貼り付ける。次に、ステンレススチール、ハステロイC、インコネル、モネル、金などの耐食性金属や銀、アルミニウムなどの電極形成材料金属をスパッタリング法、イオンプレーティング法などにより、約0.1

～0.5 $\mu$ m程度の厚さの薄膜を形成させる。然る後に、前記粘着テープを剥離させると、形成された金属薄膜が下部電極と上部電極用取出電極とに分離される。

これらの電極の形成において、更に素子形状を小型化し、同一絶縁性基板上に多数の素子を形成せんとする場合には、これら2つの電極を周知のフォトリソグラフ工程によって形成させることができる。

例えばアルミニウムの場合は、その薄膜上にフォトレジストコーティングを行ない、そこに電極のパターンの陰面または陽面を焼付けたガラス乾板を重ね、光照射による焼付けおよび現像によって行われる。この後、湿式化学エッチングが行われるが、エッチング液としては、リン酸-硫酸-無水クロム酸-水(重量比 65:15:5:15)混合液、BHF(フッ酸系)、塩化第二鉄水溶液、硝酸、リン酸-硝酸混合液などが用いられる。

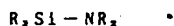
このようにして、例えばガラス基板上にフォトリソグラフ法を適用することによりあるいはセラ

ミックス基板上に金ペーストを用いるスクリーン印刷法を適用することにより、絶縁性基板上に形成された両電極は、更にその表面が感湿特性にすぐれた有機アミン化合物プラズマ重合膜によって覆われる。

有機アミン化合物としては、第1～3アミノ化合物を用いることができるが、好ましくはアルキル基で置換された第2～3アミノ化合物、例えばn-ブチルアミン、第2ブチルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアリルアミンなどの置換モノアミノ化合物、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなどの置換ジアミノ化合物、更にはペンタメチレンイミン、ヘキサメチレンイミンなどのシクロアルキル置換モノアミノ化合物、N,N'-ジメチルピペラジンなどのシクロアルキル置換ジアミノ化合物などが用いられ、これら以外にもジメチルピラゾールなども用いることができる。

有機アミン化合物としてはまた、含窒素有機け

い素化合物を用いることができる。かかる含窒素有機けい素化合物としては、例えば次の一般式で表わされるような化合物が用いられる。



(ここで、Rは水素原子、メチル基、エチル基、ビニル基またはアセチレン基であり、 $R_2$ または $R_3$ は同一または互いに異なるR基であり、分子中に少なくとも2個の水素原子以外の基が含まれる)

かかる化合物を具体的に挙げると、例えばトリメチルシリルジメチルアミン、トリエチルシラザン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、トリス(ジメチルアミノ)シラン、トリス(ジメチルアミノ)メチルシラン、トリス(メチルアミノ)メチルシラン、トリス(メチルアミノ)エチルシラン、N,N-ジメチルアミノ-N'-メチルアミノ-N'-エチルアミノシランなどが挙げられ、好まし

くはトリメチルシリルジメチルアミンまたはビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシランまたはビス(ジメチルアミノ)ジメチルシランが用いられる。

プラズマ重合は、プラズマ重合装置の形状およびプラズマ発生方式などに応じて、有機アミン化合物を数 $\mu$ ～数Torrの圧力で用い、これに放電出力数～数100Vの電力を供給することにより行われる。具体的には、例えば放電出力が20Vの場合、有機アミン化合物が約0.04～0.2Torrで用いられる。

このようにして約500～20000Åの厚さに形成されたプラズマ重合膜の上面には、上部電極用取出電極迄延長された状態で、上部電極が形成される。上部電極は、耐食性にすぐれた金または白金から形成されることが好ましいが、それはプラズマ重合膜に空気中の水蒸気が到達できるように透湿性を有することが要求される。

このため、上部電極は真空蒸着法によって形成され、その膜厚も約250Åより薄くなるとポーラスな状態を示すようになるので、約50～250Åの

図面に設定することが望ましい。なお、このようなポーラスな電極を形成させる場合、真空蒸着雰囲気中にアルゴン、窒素などの不活性ガスを微量導入する方法も有効な手段として採られる。

また、プラズマ重合膜の下面側に絶縁性薄膜を形成させる場合には、プラズマ重合膜の形成に先立って、絶縁性、化学的安定性などにすぐれた窒化けい素などの無機窒化物あるいは酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化タンタルなどの無機酸化物による薄膜の形成が行われる。

これらの薄膜の形成は、従来から用いられている各種CVD法、スパッタリング法などいずれの方法を用いても行なうことができるが、基板や電極に与える影響を考慮した場合、比較的低温で実施されるプラズマCVD法、スパッタリング法が適当である。プラズマCVD法の場合の処理条件の一例を挙げると、次の如くである。

(以下余白)

無機薄膜	反応ガス	圧力(Torr)	基板温度(℃)
SiN	SiH <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub>	0.1~2	250~400
SiO	SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	0.1~2	250~400
	SiH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> O		

これらの膜の生成速度は、以上のファクター以外にも、放電出力やガスの混合比によっても異なるが、一般的には約20~200nm/分である。

このようにして約500~10000Åの厚さに形成される絶縁性無機薄膜は、基板上の下部電極面全体を覆うように一旦は形成されるが、外部リード線との接続部分を露出させるためには、通常のフォトリソグラフ法によりその部分の絶縁膜を除去する。

即ち、基板面にフォトリジストをコーティングし、上記接続部分のみが露出するような陽面または陰面を重ねて密着露光を行ない、現像処理した後、接続部分の絶縁膜をエッチング除去する。エッチングは、湿式、乾式のいずれの方法によっても行なうことができるが、電極面が基板を汚染したり、腐食したりすることのない乾式エッチング

によることが好ましい。乾式エッチングとしては、一般的に用いられているプラズマエッチング法、反応性イオンエッチング法などが用いられる。プラズマエッチングの場合には、例えば約5~10%の酸素を含有するCF<sub>4</sub>をエッチングガスとして用い、圧力約0.1~10Torr、電力約50~400Wの高周波(13.56MHz)を用いて行われ、そのエッチング速度は相手材によっても異なるが、相手材がSiNやSiOの場合には、一般に約50~400Å/分である。

絶縁性薄膜の形成は、結露センサとしての感度に対してはむしろマイナスになるものの、ピンホールなどによる絶縁不良対策として実用上は重要である。このような作用からみて、絶縁性薄膜としては、上記無機窒化物膜や無機酸化物膜だけでなく、窒素非含有有機けい素化合物や炭化水素プラズマ重合膜などの、絶縁性や基板および感湿膜との接着性などにすぐれた有機プラズマ重合膜も用いることができる。

有機プラズマ重合膜を形成する窒素非含有有機けい素化合物としては、例えばテトラメチルシラ

ン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサメチルシロキサン、テトラメチルシロキサン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが用いられ、また炭化水素としてはC<sub>1</sub>~C<sub>7</sub>のアルカン、エチレン、プロピレン、スチレン、ベンゼンなどの飽和または不飽和の炭化水素が用いられる。これらのモノマーのプラズマ重合は、前述の感湿膜形成と同様のプラズマ重合条件下で行われ、一般に厚さ約2000~10000Åの重合膜を形成させて用いられる。

(作用)および(発明の効果)

本発明に係る薄膜感湿素子にあっては、プラズマ重合膜から形成される感湿膜を対向電極として作用する上部および下部電極が挟み込み、感湿膜を誘電体とするコンデンサがそこに形成されるので、相対湿度によって変化するプラズマ重合膜の誘電率を静電容量の変化として検出することができるようになる。

そして、相対湿度約80~90%の高湿度領域において、静電容量値が急激に変化するので、結露センサとしての使用を可能とする。また、この際、プラズマ重合モノマーの種類および供給電力などを種々変更することにより、静電容量値を制御することもできる。

更に、下部電極上に絶縁性薄膜を形成させた場合には、上部および下部電極間に絶縁不良が生じ難いという効果を奏する。

#### 〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

##### 実施例 1

絶縁性基板としてガラスプレートを用い、その面上で下部電極と上部電極用取出電極との分離部に相当する箇所に、幅2mmの耐熱性粘着テープを貼り付けた。次に、この面にクロムおよび金をそれぞれ500Åおよび1000Åの膜厚で真空蒸着させた後、粘着テープを剥すことにより、蒸着膜を下部電極と上部電極用取出電極とに分離形成させた。

このようにして形成されたガラスプレート面上

立って、下部電極および上部電極用取出電極の両電極上に、下記条件に従ってプラズマCVD法を用い、絶縁性SiN薄膜(膜厚約5000~6000Å)を形成させた。

ガ ス : SiH<sub>4</sub>    15SCCM  
           NH<sub>3</sub>    30SCCM  
           N<sub>2</sub>    150SCCM  
 圧 力 : 0.5Torr  
 基板温度 : 250℃  
 放電出力 : 150W  
 時 間 : 20分間

その後、上記絶縁膜によって覆われた電極の内、外部リード線との接合部となる部分の絶縁膜を選択的に除去するため、乾式エッチング法の一つであるプラズマエッチングを下記のようにして行なった。

まず、基板上にポジタイプのフォトリジストをコーティングし、リード線接合部分の絶縁膜が露出するような陽面を有するフォトマスクを重ね、紫外線による露光を行ない、絶縁膜を下記プ

ラズマエッチング条件でエッチングし、その後レジストを溶解除去した。

の電極上に、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを用い、モノマー圧力0.08Torr、放電出力40W、時間30分間、温度30℃の条件下でプラズマ重合を行なった。

形成された厚さ約5000Åのプラズマ重合膜上に、上部電極寸法に相当する窓を開けたステンレス鋼板製蒸着マスク(厚さ約0.2~0.4mm)を重ね、そこに金をマスクごしに真空蒸着して上部電極を形成させた。このときの金蒸着膜の厚さは、上部電極に透湿性を持たせるためその厚さを200Åとした。

##### 実施例 2

実施例 1 において、プラズマ重合膜の形成に先

ラズマエッチング条件でエッチングし、その後レジストを溶解除去した。

ガ ス : 5%の酸素を含むCF<sub>4</sub>    90SCCM  
 圧 力 : 0.5Torr  
 放電出力 : 200W  
 時 間 : 12分間

このようにして形成された絶縁性無極薄膜上へのプラズマ重合膜の形成以降の工程は、実施例 1 と同様に行われた。得られた結露センサについての感湿特性の評価(周波数120Hz)が実施例 1 と同様に行われ、その結果は第 4 図のグラフに示されている。

##### 実施例 3

実施例 2 において、絶縁性SiN薄膜の代りに、下記条件に従って絶縁性プラズマ重合膜(膜厚約6000Å)を形成させた。

モノマー : メチルトリメトキシシラン  
 圧 力 : 0.08Torr  
 高周波出力 : 60W  
 時 間 : 30分間

得られた結露センサについての感湿特性の測定結果(周波数120Hz)は、第5図のグラフに示される。

#### 実施例4

実施例1において、感湿膜の形成を次の条件下で行ない、膜厚約5000～6000Åのプラズマ重合膜を形成させた。

モノマー：ビスジメチルアミノジメチルシラン  
圧 力：0.08Torr  
高周波出力：20～40W  
時 間：30分間

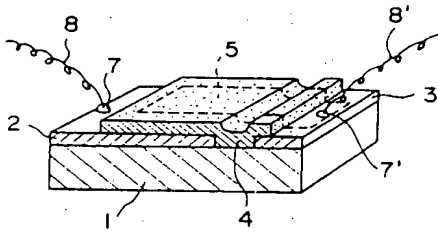
#### 4 図面の簡単な説明

第1～2図は、それぞれ本発明に係る薄膜感湿素子の一態様の斜視図である。また、第3～5図は、それぞれ実施例1～3で得られた結露センサの感湿特性を示すグラフである。

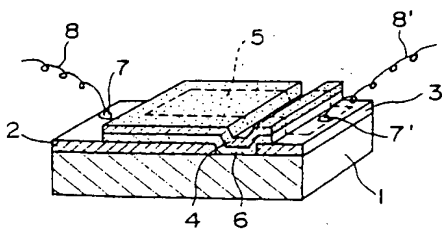
(符号の説明)

- 1……絶縁性基板
- 2……下部電極
- 3……上部電極用取出電極

第1図



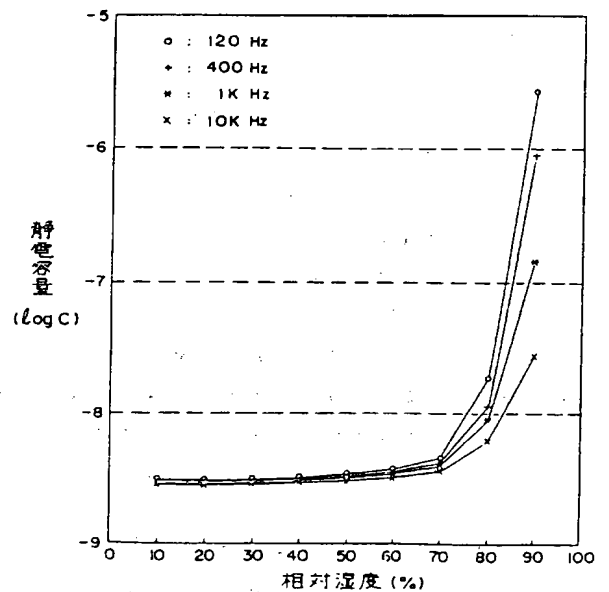
第2図



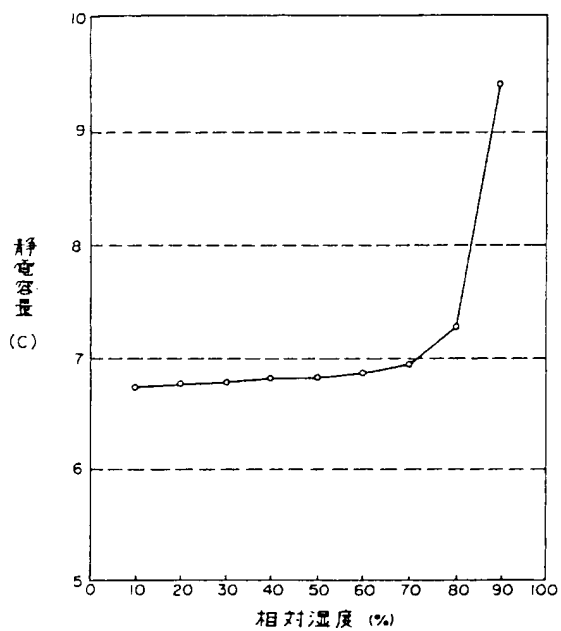
代理人

弁理士 吉田 俊夫

第3図



第 4 図



第 5 図

